

Original document

PRODUCTION OF AROMATIC POLYCARBONATE

Publication number: JP6234845

Publication date: 1994-08-23

Inventor: TOMINARI KENICHI; KANAZAWA AKIO; SAKASHITA TAKESHI; MIURA KIMIYOSHI; SHIMODA TOMOAKI

Applicant: GE PLASTICS JAPAN LTD

Classification:

- international: **C08G64/30; C08G64/20; C08G64/40; C08G64/00**; (IPC1-7): C08G64/30; C08G64/40

- european:

Application number: JP19930342116 19931214

Priority number(s): JP19930342116 19931214; JP19920353722 19921215

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP6234845**

PURPOSE: To produce an aromatic polycarbonate having excellent hue and a small amount of foreign matters stably for a long period of time. **CONSTITUTION:** In production of an aromatic polycarbonate by using at least two reactors in series and subjecting an aromatic dihydroxy compound and a carbonic acid diester to melt polycondensation, an outlet of a reactor before the final reactor and an outlet of the final reactor are provided with at least one filter, respectively.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-234845

(43) 公開日 平成6年(1994)8月23日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/30 64/40	N P U	9362-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平5-342116</p> <p>(22) 出願日 平成5年(1993)12月14日</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願平4-353722</p> <p>(32) 優先日 平4(1992)12月15日</p> <p>(33) 優先権主張国 日本 (J P)</p>	<p>(71) 出願人 390000103 日本ジーイープラスチック株式会社 東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号</p> <p>(72) 発明者 富成 研一 千葉県市原市千種海岸3番地 日本ジーイープラスチック株式会社内</p> <p>(72) 発明者 金澤 明郎 千葉県市原市千種海岸3番地 日本ジーイープラスチック株式会社内</p> <p>(72) 発明者 阪下 健 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 日本ジーイープラスチック株式会社内</p> <p>(74) 代理人 弁理士 松井 光夫</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネートの製造法

(57) 【要約】

【目的】 色相、及び異物の少ない芳香族ポリカーボネートを長期間安定に製造する。

【構成】 少なくとも二基の反応器を直列に用いて、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを熔融重縮合して芳香族ポリカーボネートを製造する方法において、最終反応器より前及び最終反応器出口の各々に少なくとも一基のフィルターを設けることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも二基の反応器を直列に用いて、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを溶融重縮合して芳香族ポリカーボネートを製造する方法において、最終反応器より前及び最終反応器出口の各々に少なくとも一基のフィルターを設けることを特徴とする方法。

【請求項2】 最終反応器より前に設置するフィルターの絶対濾過精度が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であり、最終反応器出口のフィルターの絶対濾過精度が $5\mu\text{m}$ を越え $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 少なくとも一の反応器が横型反応器である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 少なくとも三基の反応器を用い、かつ少なくとも一の反応器が横型反応器である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項5】 (a) 含窒素塩基性化合物、及び(b) 芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $10^{-8}\sim 10^{-3}$ モル量のアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物からなる触媒を用いることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、(a) $10^{-6}\sim 10^{-1}$ モル量の含窒素塩基性化合物、及び(b) $10^{-8}\sim 10^{-3}$ モル量のアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物からなる触媒を用いることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 (a) 含窒素塩基性化合物、及び(b) 芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $10^{-8}\sim 10^{-3}$ モル量のアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物、及び(c) ホウ酸又はホウ酸エステルからなる触媒を用いることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、(a) $10^{-6}\sim 10^{-1}$ モル量の含窒素塩基性化合物、及び(b) $10^{-8}\sim 10^{-3}$ モル量のアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物、及び(c) $10^{-8}\sim 10^{-1}$ モル量のホウ酸又はホウ酸エステルからなる触媒を用いることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 (a) 式 $(R^1)_4NOH$ (式中各 R^1 は独立に炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～10のアリール又はアルアルキル基である)を有する少なくとも一種の水酸化第四アンモニウム、及び(b) 式 $(R^2)_3O$ 、B (式中各 R^2 は独立に低級アルキル基又は式 $X-Ar^1$ (Ar^1 は炭素数6～10の芳香族炭化水素基、各Xは独立に電子吸引性置換基、nは0から Ar^1 中に置換可能な芳香族炭素原子の数までである)の基である)を有する少なくとも一種のホウ酸エステルからな

る触媒を用いることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、芳香族ポリカーボネートの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などに優れており、広く用いられている。芳香族ポリカーボネートの製造方法としては、ビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法(界面法)、あるいはビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸ジエステルとをエステル交換反応(重縮合反応)させる方法などが知られている。現在一般に実施されているのは前者の方法であるが、後者の方法はホスゲンのような取扱いの面倒な化合物を用いないため将来有望であると考えられる。

【0003】一般には、ビスフェノールA(融点 156°C)及びジフェニルカーボネート(融点 80°C)を別々に、または混合して加熱溶融し、両化合物の混合溶液に触媒を加えた後、反応温度にまで加熱して反応器内で重縮合させる。

【0004】通常、ポリカーボネートを光学用途や精密部品に用いる場合、フィルターを通してポリマー中のゴミ、ほこり又はゲル等の異物を除去している。

【0005】ホスゲンを用いた界面法によるポリカーボネートは、通常、パウダー状で取り出されるため、押出機を用いて再溶融し、フィルターを通して異物の除去を行わなければならない。

【0006】一方、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを用いた重縮合反応によるポリカーボネートは、重縮合の完結後、溶融状態で取り出されるので、そのままフィルターを通して異物を除去できるという利点がある。

【0007】しかし、重縮合反応によるポリカーボネートの連続プロセスでは、フィルターの目詰まりが短期間に起こり、頻繁にフィルター交換をしなければならず、長期間の安定運転を行えないという欠点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、色相が優れ、かつ異物の少ない芳香族ポリカーボネートを長期間安定に製造することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも二基の反応器を直列に用いて、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを溶融重縮合して芳香族ポリカーボネートを製造する方法において、最終反応器より前及び最終反応器出口の各々に少なくとも一基のフィルターを

設けることを特徴とする方法である。

【0010】即ち、本発明者らは、重縮合段階で反応器中に生成する着色物質は粒径が比較的大きいこと、及び粒径が比較的小さい着色を起こす物質は芳香族ジヒドロキシ化合物や炭酸ジエステル等の原料中に含まれていたゴミやほこり等の異物によるものであることを発見した。そこで、まずポリマーの粘度が比較的低い最終反応器より前で高精度濾過して微粒子を除去し、ポリマー粘度が高い最終段階では粗い濾過によって反応器中で生成した着色物質を除去する本発明を完成するに至った。

【0011】このように、本発明の方法では、比較的粘度が低い最終反応器より前では高精度濾過を行い、より粘度の高い最終段階では粗い濾過を行うので高粘度においても濾過は容易であり、色相が優れ、かつ異物が非常に少ないポリカーボネートを長期間に亘って、安定に製造することができる。

【0012】最終反応器出口のフィルターのみにより全ての異物を除去する場合には、最終反応器出口のフィルターの目詰まりが短期間で起こりフィルターを頻繁に交換しなければならない。フィルターの交換中は、フィルターの前でポリマーを装置外部に抜き出すか、あるいは運転を停止しなければならないので、長期間安定した運転を確保することができない。また、最終反応器出口のフィルターを二基以上並列に備え、交互に運転することも考えられる。しかし、配管を分岐したり複数以上用いざるを得ないため、通常の設計ではポリマーの滞留を回避し得ず、ポリマーの着色や劣化が起こり易く好ましくない。

【0013】本発明において使用されるフィルターは、通常使用されているものでよく、フラットタイプ、シリンドラタイプ、キャンドルタイプ等が挙げられる。最終反応器より前に設置されるフィルターの絶対濾過精度は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。絶対濾過精度が $5\mu\text{m}$ を越える場合には、原料である芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステル中に含まれる不純物、並びに触媒及び安定剤に起因する微粒子を完全に除去することができず、生成した芳香族ポリカーボネート中に異物が多くなるため好ましくない。該フィルターは、最終反応器より前に少なくとも一基が設けられる。

【0014】最終反応器より前のフィルターが目詰まりを起こし交換を行う際は、原料の供給は停止される。この際、該フィルター以降の運転は、各反応器中に溜められている既に原料中の異物の除去されたポリマーを用いて継続することができ、その間に該フィルターの交換がなされるので運転には何等支障をきたさない。また、最終反応器より前ではポリマー粘度が低く、滞留箇所が出来難いので、フィルターを二基以上並列に設置し、交互に切り替えて使用することも可能である。

【0015】最終反応器出口のフィルターの絶対濾過精度は、好ましくは $5\mu\text{m}$ を越え $30\mu\text{m}$ 以下である。絶

対濾過精度が $30\mu\text{m}$ を越える場合は、反応中に生じる可能性のある着色の原因となるポリマーの劣化物等を除去することができず好ましくない。また、絶対濾過精度が $5\mu\text{m}$ 以下では、フィルターが目詰まりを起こしポリカーボネートを長期間安定に製造することができず好ましくない。該フィルターは最終反応器出口に少なくとも一基が設けられる。

【0016】このように、少なくとも二基のフィルターを一以上の反応器を隔てて直列に設置するが、その配列は反応器の種類又は基数、重合条件等により適宜定めることができ、特に制限はない。例えば、第一反応器入口に最も絶対濾過精度の高いフィルターを設置し、続く各反応器の出口にフィルターを設置し、順次ポリマー粘度の上昇に伴って、絶対濾過精度の低いフィルターを設置する配列が挙げられる。

【0017】また、本発明の重合反応は触媒の存在下で進行する。触媒としては、好ましくは特開平2-124934号公報及び特開昭60-51719号公報に公知のものが使用される。上記の触媒を使用すれば、重縮合段階においてポリマーの劣化の原因となる粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下程度のゲル微粒子の発生がない。したがって、ポリマー粘度が高い最終段階では粗い濾過のみによって、反応器の気液界面付近において生成する粒子径が $10\mu\text{m}$ を越える大きなポリマー炭化物を除去するのみで、本発明の上記目的を完全に達成することができる。

【0018】上記触媒としては、第一に(a)含窒素塩基性化合物、及び(b)アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物からなる触媒が挙げられる。

【0019】ここで、(a)含窒素塩基性化合物としては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(Me_4NOH 、ここでMeはメチル基を示す。以下、エチル基をEt、ブチル基をBu、フェニル基をPhと略することがある。)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(Et_4NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(Bu_4NOH)、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$)などのアルキル、アリール、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類、 R_2NH (式中Rはメチル、エチルなどのアルキル基、フェニル、トルイルなどのアリール基などである)で示される二級アミン類、 RNH_2 (式中Rは上記と同じである)で示される一級アミン類、あるいはアンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド(Me_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド(Bu_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート(Bu_4NBPh_4)、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート(Me_4NBPh_4)などの塩基性塩などが用いられる。

【0020】これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類が特に好ましい。

【0021】(b) アルカリ金属化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが用いられる。

【0022】また(b) アルカリ土類金属化合物としては、例えば水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどが用いられる。

【0023】上記のような(a) 含窒素塩基性化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ モル好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モルの量で、そして(b) アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物は $10^{-8} \sim 10^{-3}$ モル好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}$ モルの量で特に好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-5}$ モルの量で用いられる。

【0024】(a) 含窒素塩基性化合物の量が芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $10^{-6} \sim 10^{-1}$ モルであると、エステル交換反応、重合反応が十分な速度で進行し、更に色相、耐熱性及び耐水性などに優れたポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0025】また(b) アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の量が芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ モルであると、重合活性を高くすることができ、更に色相、耐熱性及び耐水性などに優れたポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0026】このように(a) 含窒素塩基性化合物と(b) アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物とを組み合わせた触媒は、高い重合活性を有して高分子量のポリカーボネートを生成させることができ、しかも得られるポリカーボネートは、耐熱性及び耐水性に優れ、その上色調が改良され透明性に優れている。

【0027】第二に(a) 含窒素塩基性化合物、及び(b) アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合

物、及び(c) ホウ酸又はホウ酸エステルからなる触媒が挙げられる。

【0028】ここで、(a) 含窒素塩基性化合物、及び(b) アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物としては、上記と同様の化合物が用いられる。

【0029】(c) ホウ酸又はホウ酸エステルとしては、ホウ酸又は一般式 $B(OR)_n$ (OH)_{3-n}。(式中Rは、メチル、エチルなどのアルキル基、フェニールなどのアリール基などであり、nは1、2又は3である)で示されるホウ酸エステルが用いられる。

【0030】このようなホウ酸エステルとしては、例えばホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどが用いられる。

【0031】上記のような(a) 含窒素塩基性化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ モル好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モルの量で、そして(b) アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物は $10^{-8} \sim 10^{-3}$ モル好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}$ モルの量で特に好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-5}$ モルの量で、そして(c) ホウ酸又はホウ酸エステルは $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モル好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モルの量で特に好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-4}$ モルの量で用いられる。

【0032】(a) 含窒素塩基性化合物の量が芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $10^{-6} \sim 10^{-1}$ モルであると、エステル交換反応、重合反応が十分な速度で進行し、更に色調、耐熱性及び耐水性に優れたポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0033】(b) アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の量が芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ モルであると、重合速度を高くすることができ、更に色調、耐熱性及び耐水性に優れたポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0034】また(c) ホウ酸又はホウ酸エステルの量が芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モルであると、熱老化後の分子量の低下が起こりにくく、更に色調、耐熱性及び耐水性に優れたポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0035】このように(a) 含窒素塩基性化合物と(b) アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と、(c) ホウ酸又はホウ酸エステルとを組み合わせた触媒は、更に高い重合活性を有して高分子量のポリカーボネートを生成させることができ、しかも得られるポリカーボネートは、更に耐熱性及び耐水性に優れ、その上色調が更に改良され、透明性に優れている。

【0036】第三に(a) 式 $(R^1)_4NOH$ (式中各 R^1 は独立に炭素数1~4のアルキル基又は炭素数6~10のアリール又はアルアルキル基である)を有する少なくとも一種の水酸化第四アンモニウム、及び(b) 式

(R^2 O) ; B (式中各 R^2 は独立に低級アルキル基又は式X。 Ar^1 (Ar^1 は炭素数6~10の芳香族炭化水素基、各Xは独立に電子吸引性置換基、nは0から Ar^1 中に置換可能な芳香族炭素原子の数までである) の基である) を有する少なくとも1種のホウ酸エステルからなる触媒が挙げられる。

【0037】ここで、(a) 式(R^1)₄NOH中、各 R^1 は炭素数1~4のアルキル基(例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル)又は炭素数6~10のアリール又はアルアルキル基(例えばフェニル、ベンジル)である。最も多いのは R^1 は全て同じであり、アルキル、特にメチル又はエチル、好ましくはメチルである場合である。水酸化テトラメチルアンモニウムが特に好ましい。(b) 式(R^2 O) ; Bは、アルキル、アリール又は混成アルキル-アリールホウ酸エステルである。式中 R^2 のいずれも独立に低級アルキル基、即ち炭素数7までのアルキル基であることができる。好ましくはそれらは炭素数1~4である。アルキル基の例としてはメチル、エチル、ブチル、ヘキシル及びヘプチルがあり、異性体は全て含まれるがノルマル化合物が好ましい。

【0038】また R^2 のいずれか又は全てはフェニル、トリル、キシリル又はナフチルのような芳香族炭化水素基(前記 Ar^1 と同じ)であってよい。前記 Ar^1 基はニトロ、ハロ(特にクロロ)、アルカノイル(例えばアセチル)、カルボアルコキシ(例えばカルボメトキシ)及びトリフルオロメチルのような一種又はそれ以上の電子吸引性X置換基を含む。置換基の数は下書点添字nで示され、その最高値は Ar^1 中の置換可能な芳香族炭素原子の数(例えばフェニルでは5、ナフチルでは7)である。通常nは0、1又は2であり、それが1又は2であれば置換基はホウ素原子に対し好ましくはオルト、又はパラの位置である。nの値は好ましくは0又は1であり、最も好ましいのは0である。

【0039】(b) 式(R^2 O) ; Bのホウ酸エステルとしては、ホウ酸トリ-n-ブチル及びホウ酸トリフェニルが好ましい。

【0040】本発明で使用される反応器は、公知のいかなるものも用いることができ、連続式、半連続式あるいは回分式のいずれでもよいが、連続式が好ましい。一般に、反応系の粘度が低い前重合段階と粘度が高い後重合段階とでは、異なる攪拌様式の反応器を用いる。

【0041】上記反応器としては、例えば縦型攪拌重合槽、薄膜蒸発重合槽、真空室重合槽、横型攪拌重合槽、二軸ペント式押出機等が挙げられ、これら反応器のうちの二つ以上を直列に組合せて使用することができる。二つ以上の反応器を直列に使用し、かつ少なくとも一の反応器が横型攪拌重合槽等の横型反応器である組合せが好ましい。該組合せとしては、例えば、縦型攪拌重合槽と横型攪拌重合槽、横型攪拌重合槽と縦型攪拌重合槽、横

型攪拌重合槽と横型攪拌重合槽、縦型攪拌重合槽と真空室重合槽と横型攪拌重合槽、及び薄膜蒸発重合槽と二つの横型攪拌重合槽等が挙げられる。特に、三つ以上の反応器を直列に使用し、かつ少なくとも一の反応器が横型攪拌重合槽等の横型反応器である組合せが好ましく、例えば、二つ以上の縦型攪拌重合槽と一つの横型攪拌重合槽、一つ以上の縦型攪拌重合槽と一つの薄膜蒸発重合槽と一つの横型攪拌重合槽、又は一つ以上の縦型攪拌重合槽と二つ以上の横型攪拌重合槽の組合せが挙げられる。以上のように少なくとも二基の反応器を直列に組合せて用いることによって、重合反応を効率良く行うことができる。

【0042】本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物は、下記式[I]

【0043】

【化1】(ここで、Xは

【0044】

【化2】-O-、-S-、-SO-または-SO₂-であり、 R_1 及び R_2 は水素原子または1価の炭化水素基であり、 R_3 は2価の炭化水素基である。また芳香核は、1価の炭化水素基を有していてもよい。)で示される化合物である。

【0045】かかる芳香族ジヒドロキシ化合物として、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-t-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類などが挙げられ、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(いわゆるビスフェノールA)が好まし

い。

【0046】炭酸ジエステルは、例えばジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどであり、特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0047】尚、上記のような炭酸ジエステルは、好ましくは50モル%以下、更に好ましくは30モル%以下の量のジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを含有していてもよい。ジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルとしては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニルが挙げられる。ジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを炭酸ジエステルと併用した場合には、ポリエステルポリカーボネートが得られる。

【0048】炭酸ジエステルは、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、0.90~1.30モル好ましくは0.95~1.20モルの量で用いられることが望ましい。1分子中に3以上の官能基(好ましくはフェノール性水酸基またはカルボキシル基)を有する化合物を更に加えることができ、好ましくは芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対し0.001~0.03モル、特に0.001~0.01モルの量で用いる。かかる化合物の例は、特開平4-89824号公報に記載されている。

【0049】重合反応において、末端封止剤として種々のフェノール類を用いることができ、例えば、特開平2-175723号公報に記載されているものを挙げることができる。

【0050】また、本発明では、通常の耐熱安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤等を添加することもできる。

【0051】本発明の方法を実施する装置の一例を図1に示す。攪拌槽4は、垂直回転軸に取り付けた攪拌翼を有し、これに上記した芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルを夫々配管1及び2を通して連続供給する。攪拌槽雰囲気には酸素が実質上存在しないようにし、例えば、窒素ガスで攪拌槽をバージする。攪拌槽には触媒が配管3を通して供給され、上記反応原料と混合される。均一溶液を形成するために複数の攪拌槽を直列に設けることもできる。

【0052】混合された原料はポンプ5により配管6を通過して、絶対濾過精度が0.5μm以上5μm以下であるフィルター15に供給され、続いて前重合槽8に供給される。前重合槽は縦型攪拌重合槽であり、垂直回転軸を有する攪拌翼が備えられている。上部に備えられたベ

ント用導管7により槽内は減圧に保たれる。該導管7を介して吸引された副生フェノール及び一部の未反応モノマーは夫々精留されて、フェノールは系外に出され、未反応モノマーは重合槽に戻される。また、配管3'を通して更に触媒を供給することもできる。

【0053】前重合槽8中の重合生成物はギアポンプ9により配管10を通過して、絶対濾過精度が0.5μm以上5μm以下であるフィルター16に供給される。前重合槽8とフィルター16の組み合わせは一つ以上シリーズに設けることができ、好ましくは2~4つ設けられ、下流のものほど反応条件を厳しくする。第一前重合槽における反応温度は、通常50~270℃、好ましくは150~260℃の範囲であり、また圧力は常圧から6mmHgまで減圧することができ、下限は、好ましくは400~6mmHg、特に好ましくは300~6mmHgの範囲に設定することができる。

【0054】第二及び以降の前重合槽における反応温度は、通常180~285℃、好ましくは200~270℃の範囲であり、また圧力は1~50mmHg、好ましくは1~30mmHgの範囲である。

【0055】以上においてある程度の重合度になった芳香族ポリカーボネートは、例えば20℃塩化メチレン溶液中で測定した極限粘度[η]が0.1~0.5dl/g、好ましくは0.15~0.45dl/g、更に好ましくは0.15~0.4dl/gである。

【0056】次に、該重合生成物は、横型攪拌重合槽12に供給される。この横型攪拌重合槽は、1本または2本以上の水平な回転軸を有し、この水平回転軸に円盤型、車輪型、櫓型、棒型、窓枠型などの攪拌翼を1種または2種以上組み合わせ、回転軸当たり少なくとも2段設置されており、この攪拌翼により反応溶液をかき上げまたは押し広げて反応溶液の表面更新を行う横型高粘度液処理装置である。そこでの反応温度は、通常240~320℃、好ましくは250~290℃の範囲であり、また圧力は4mmHg以下、好ましくは2mmHg以下である。

【0057】横型攪拌重合槽12中の重合生成物はギアポンプ13により配管14を通過して、絶対濾過精度が5μmを越え30μm以下であるフィルター17に供給される。

【0058】横型攪拌重合槽12とフィルター17の組み合わせは、少なくとも一つ、好ましくは一つないし二つをシリーズに設ける。二つをシリーズに設けた場合には、最後の横型攪拌重合槽出口に設置したフィルターのための絶対濾過精度を5μmを越え30μm以下とする。最後の横型攪拌重合槽の底部からギアポンプによりフィルターを通して粘稠なポリマーが取り出され、例えば20℃の塩化メチレン溶液中で測定した極限粘度[η]が0.20~1.0dl/g、好ましくは0.30~0.9dl/g、更に好ましくは0.33~0.8dl/g

であるポリカーボネートを得る。最後の横型攪拌重合槽で重縮合反応を行った後、二軸ベント式押出機で更に反応させることもできる。二軸ベント式押出機を用いる場合、前段の横型攪拌重合槽にて重縮合反応がかなり進んでいるため、二軸ベント式押出機の反応条件を緩和することができ、ポリカーボネートの品質劣化を防止することが可能となる。この場合、二軸ベント式押出機はギアポンプ13とフィルター17の間に設置されることが好ましい。また、重縮合が終了した後、樹脂が熔融状態にある間に押出機に導き、安定剤や充填剤を混練することも可能である。押出機は、通常使用されるものであればいずれでもよく、一軸でも二軸でも、またベント付きでもベントなしでもよい。この場合も、押出機は、ギアポンプ13とフィルター17の間に設置されることが好ましい。

【0059】図2には、二つの縦型攪拌重合槽と一つの遠心薄膜蒸発重合槽と一つの横型攪拌重合槽を組合わせた装置の一例を示す。窒素パージ下の攪拌槽31に、芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルが夫々管32、33より連続供給され、十分攪拌混合される。複数の攪拌槽をシリーズに設けて、均一溶液を形成することもできる。

【0060】混合された原料はポンプ53により配管34を通して、絶対濾過精度が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であるフィルター47に供給され、続いて前重合槽35に供給される。前重合槽は縦型攪拌重合槽であり、垂直回転軸を有する攪拌翼が備えられている。

【0061】上記前重合槽35には、配管36を介して触媒が連続的に供給される。前重合槽35は、エステル交換反応の開始に適した温度、圧力にコントロールされており、例えば $50\sim 270^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 260^\circ\text{C}$ の温度で、常圧から 6mmHg の圧力である。反応混合物は次に前重合槽35から出され、ポンプ54により配管37を通して、絶対濾過精度が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であるフィルター48に供給され、続いて前重合槽38に移される。配管37の途中で更に触媒を配管36を介して添加することもできる。

【0062】前重合槽38は重縮合反応に適した温度、圧力にコントロールされる。例えば $50\sim 270^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 260^\circ\text{C}$ の温度で、常圧から 6mmHg まで減圧される。前重合槽38において、極限粘度 $[\eta]$ (20°C 塩化メチレン溶液で測定) $0.01\sim 0.4\text{dl/g}$ のポリカーボネートが得られる。

【0063】次に前重合槽38からポンプ55により配管40を通して、絶対濾過精度が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であるフィルター49に供給され、続いて遠心薄膜蒸発重合槽41に移される。ここで副生フェノールの蒸発を促進しながら更に重縮合が進み、極限粘度 $0.1\sim 0.5\text{dl/g}$ に達する。遠心薄膜蒸発重合槽41は、 $180\sim 300^\circ\text{C}$ 、 $1\sim 50\text{mmHg}$ で運転される。

【0064】ポリマーは更に、遠心薄膜蒸発重合槽41底部ポンプ56により配管43を通して、絶対濾過精度が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であるフィルター50に供給され、続いて横型攪拌重合槽44へ移され、最終的重縮合を行う。ここではポリマーはかなり粘稠なので、副生モノマーの蒸発を促進すべく十分な攪拌を行うために、水平回転軸に取付けられた攪拌翼によって表面更新が行われる。横型攪拌重合槽44は、 $240\sim 320^\circ\text{C}$ 、 10mmHg 以下で運転される。

【0065】横型攪拌重合槽44中の重合生成物はポンプ57により配管46を通して、絶対濾過精度が $5\mu\text{m}$ を越え $30\mu\text{m}$ 以下であるフィルター51に供給される。次いで製品取り出し口52から粘稠なポリマーが取り出され、例えば 20°C の塩化メチレン溶液中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.20\sim 1.0\text{dl/g}$ 、好ましくは $0.30\sim 0.9\text{dl/g}$ 、更に好ましくは $0.33\sim 0.8\text{dl/g}$ であるポリカーボネートを得る。

【0066】上記前重合槽38において、副生したフェノールは、加熱減圧下の重合槽条件下で気化し、同じく気化した一部の未反応モノマーと共に管39を介して蒸留塔(図示せず)に導かれ精留される。フェノールは系外に出され、未反応モノマーは重合槽に戻される。前重合槽38は配管39を介して真空ポンプ(図示せず)によって減圧に引かれている。

【0067】遠心薄膜蒸発重合槽41及び横型攪拌重合槽44においても夫々、配管42及び45を介して副生フェノールが減圧吸引される。遠心薄膜蒸発重合槽41及び横型攪拌重合槽44から発生する副生フェノール量は少ないので、管42及び45には上記のように蒸留塔は接続されておらず、単に凝縮器でフェノールを凝縮させている。

【0068】上記の反応装置及び反応条件は単に例であり、これに限定されない。

【0069】以上、本発明の方法により製造されたポリカーボネートは、一般の成形材料として適していることはもとより、特に自動車用ヘッドランプリング、眼鏡等の光学用レンズ類、光学用記録材料等に好適に用いられる。

【0070】以下、実施例、比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0071】

【実施例】実施例及び比較例中で、重合生成物の極限粘度は、塩化メチレン中、 20°C でウベローデ粘度計を用いて測定した。

【0072】生成したポリカーボネートの色相(YI値)は、下記の方法で測定した。3mm厚の射出成形板をシリンダー温度 290°C 、射出圧力 1000kg/cm 、1サイクル45秒、金型温度 100°C で成形し、X、Y、Z値を日本電色工業(株)のColor an

d Color Difference Meter ND-1001 DPを用い、透過法にて測定し、黄色度[YI]を測定した。YI=100(1.277X-1.060Z)/Y

生成したポリカーボネート中の微粒子数は、下記の方法で測定した。樹脂を0.1μmフィルターを通した空気が圧送されているクリーニングブース中で捕集し、RION社製液中微粒子計数器KL-01を用い、KS-60とKS-62型センサーで樹脂10%濃度の塩化メチレン溶液50ccを測定した。

【0073】

【実施例1】重合反応装置は図1に示したものを使用した。前重合槽は二つ、横型攪拌重合槽は二つであり、下*

圧力 (mmHg)		温度 (℃)	平均滞留時間 (hr)
攪拌槽	窒素雰囲気	130	2.0
前重合槽A	100	210	1.0
前重合槽B	20	240	0.5
横型攪拌重合槽A	3	275	0.5
横型攪拌重合槽B	0.30	285	0.5

ビスフェノールA(日本ジーイープラス株式会社製)0.44キモル、ジフェニルカーボネート(エニ社製)0.46キモル及び触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを0.11モル(2.5×10⁻⁴モル/モル-ビスフェノールA)と水酸化ナトリウムを0.00044モル(1×10⁻⁶モル/モル-ビスフェノールA)の割合で上記温度に保持された攪拌槽に連続的に供給し、均一溶液を製造した。

【0076】続いて、該溶液を攪拌槽出口に設置した上記絶対濾過精度を有するフィルターを通した後、前重合槽A及び前重合槽A出口フィルター、続いて前重合槽B及び前重合槽B出口フィルターに順次供給して極限粘度[η]が0.18の重合生成物を得た。該重合生成物は、続く横型攪拌重合槽A及び横型攪拌重合槽A出口フィルターに供給された後、更に温度285℃、圧力0.30mmHgにコントロールされた横型攪拌重合槽Bに供給され重合を完了し、最後の横型攪拌重合槽B出口フィルターを通して異物が除去された。以上の条件で2か月間安定に運転が継続できた。生成した芳香族ポリカーボネートの横型攪拌重合槽B出口での極限粘度[η]は0.36±0.01の範囲であった。

【0077】また、生成した芳香族ポリカーボネート中には、10μm以上の粒子の存在は確認されなかった。また、その色相はYI=0.9±0.1であった。

【0078】横型攪拌重合槽Bの出口フィルターの差圧の上昇は、運転開始2ヶ月後に僅かに認められただけであり、その間、上記のような高品質のポリカーボネートをフィルターを交換することなしに安定して製造することができた。

【0079】

圧力 (mmHg) 温度 (℃) 平均滞留時間 (hr)

*記に示す絶対濾過精度を有するフィルターを攪拌槽、各前重合槽及び各横型攪拌重合槽の出口に夫々一つ設置した。

【0074】

	絶対濾過精度
攪拌槽出口	1μm
前重合槽A出口	5μm
前重合槽B出口	5μm
横型攪拌重合槽A出口	5μm
横型攪拌重合槽B出口	10μm

また、各々の反応条件は下記の通りである。

【0075】

温度 (℃) 平均滞留時間 (hr)

【実施例2】前重合槽A出口、前重合槽B出口及び横型攪拌重合槽A出口にフィルターを設置しなかった以外は、実施例1と同じ条件で芳香族ポリカーボネートを製造した。生成した芳香族ポリカーボネートの横型攪拌重合槽B出口での極限粘度[η]は0.36±0.01の範囲であった。

【0080】また、生成した芳香族ポリカーボネート中には、10μm以上の粒子の存在は確認されなかった。また、その色相はYI=0.9±0.1であった。

【0081】横型攪拌重合槽Bの出口のフィルターの差圧の上昇は、実施例1と同じく、運転開始2ヶ月後に僅かに認められただけで、その間、上記のような高品質のポリカーボネートをフィルターを交換することなしに安定して製造することができた。

【0082】

【実施例3】重合反応装置は、図1に示したものを使用した。前重合槽は二つ、横型攪拌重合槽は一つであり、下記に示す絶対濾過精度を有するフィルターを攪拌槽、各前重合槽及び横型攪拌重合槽の出口に夫々一つ設置した。

【0083】

	絶対濾過精度
攪拌槽出口	1μm
前重合槽A出口	5μm
前重合槽B出口	5μm
横型攪拌重合槽出口	10μm

また、各々の反応条件は下記の通りである。

【0084】

15			16
攪拌槽	窒素雰囲気	130	2.0
前重合槽A	100	210	1.0
前重合槽B	20	240	0.5
横型攪拌重合槽	0.30	285	1.0

上記装置及び反応条件を使用した以外は、実施例1と同じ条件で芳香族ポリカーボネートを製造した。以上の条件で2か月間安定に運転が継続できた。生成した芳香族ポリカーボネートの横型攪拌重合槽出口での極限粘度 $[\eta]$ は 0.36 ± 0.01 の範囲であった。

【0085】また、生成した芳香族ポリカーボネート中10には、 $10 \mu\text{m}$ 以上の粒子の存在は確認されなかった。また、その色相は $YI = 0.9 \pm 0.1$ であった。

【0086】

【実施例4】重合反応装置は、図2に示したものを使用した。前重合槽は二つ、遠心薄膜蒸発重合槽は一つ、横型攪拌重合槽は一つであり、下記に示す絶対濾過精度を*

*有するフィルターを攪拌槽、各前重合槽、遠心薄膜蒸発重合槽及び横型攪拌重合槽の出口に各々一つ設置した。

【0087】

絶対濾過精度

攪拌槽出口	$1 \mu\text{m}$
前重合槽A出口	$5 \mu\text{m}$
前重合槽B出口	$5 \mu\text{m}$
遠心薄膜蒸発重合槽出口	$5 \mu\text{m}$
横型攪拌重合槽出口	$10 \mu\text{m}$

また、各々の反応条件は下記の通りである。

【0088】

	圧力 (mmHg)	温度 (°C)	平均滞留時間 (hr)
攪拌槽	窒素雰囲気	130	2.0
前重合槽A	100	210	1.0
前重合槽B	20	240	0.5
遠心薄膜蒸発重合槽	5	275	0.1
横型攪拌重合槽	0.30	285	0.5

上記装置及び反応条件を使用した以外は、実施例1と同じ条件で芳香族ポリカーボネートを製造した。以上の条件で2か月間安定に運転が継続できた。生成した芳香族ポリカーボネートの横型攪拌重合槽出口での極限粘度 $[\eta]$ は 0.36 ± 0.01 の範囲であった。

【0089】また、生成した芳香族ポリカーボネート中には、 $10 \mu\text{m}$ 以上の粒子の存在は確認されなかった。また、その色相は $YI = 0.9 \pm 0.1$ であった。

【0090】

【比較例1】全てのフィルターを設置しなかった以外は、実施例1と同じ条件で芳香族ポリカーボネートを製造した。生成した芳香族ポリカーボネートの色相は $YI = 1.2 \pm 0.1$ で、生成した芳香族ポリカーボネートの横型攪拌重合槽B出口での極限粘度 $[\eta]$ は 0.36 ± 0.01 の範囲であった。

【0091】また、生成した芳香族ポリカーボネート中には $10 \mu\text{m}$ 以上の粒子の存在が確認された。

【0092】

【比較例2】横型攪拌重合槽B出口のみに絶対濾過精度 $1 \mu\text{m}$ のフィルターを設置し、他は実施例1と同じ条件で芳香族ポリカーボネートを製造した。生成した芳香族ポリカーボネートの色相は $YI = 0.9 \pm 0.1$ で、生成した芳香族ポリカーボネートの横型攪拌重合槽B出口での極限粘度 $[\eta]$ は 0.36 ± 0.01 の範囲であり、 $10 \mu\text{m}$ 以上の粒子の存在は確認されなかった。しかし、運転開始10日後に、最終横型攪拌重合槽B出口でのフィルターの差圧の上昇が急激に起こり、運転継続が困難となった。

【0093】

【比較例3】全てのフィルターを設置しなかった以外は、実施例3と同じ条件で芳香族ポリカーボネートを製造した。生成した芳香族ポリカーボネートの色相は $YI = 1.2 \pm 0.1$ で、生成した芳香族ポリカーボネートの横型攪拌重合槽出口での極限粘度 $[\eta]$ は 0.36 ± 0.01 の範囲であった。

【0094】また、生成した芳香族ポリカーボネート中には $10 \mu\text{m}$ 以上の粒子の存在が確認された。

【0095】

【比較例4】全てのフィルターを設置しなかった以外は実施例4と同じ条件で芳香族ポリカーボネートを製造した。生成した芳香族ポリカーボネートの色相は $YI = 1.2 \pm 0.1$ で、生成した芳香族ポリカーボネートの横型攪拌重合槽出口での極限粘度 $[\eta]$ は 0.36 ± 0.01 の範囲であった。

【0096】また、生成した芳香族ポリカーボネート中には $10 \mu\text{m}$ 以上の粒子の存在が確認された。

【0097】以上のように、本発明の方法により得られた芳香族ポリカーボネートは、色相が優れ、かつ異物が少なく、また、本発明の方法は、長期間の運転安定性に優れていた。

【0098】

【発明の効果】本発明の方法では、色相が優れ、かつ異物の少ない芳香族ポリカーボネートが長期間安定に得られる。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】本発明方法の重合装置の一例を示したフローシ

17

18

ートである（縦型攪拌重合槽と横型攪拌重合槽を組合わせた装置）。

【図2】本発明方法の重合装置の一例を示したフローシートである（縦型攪拌重合槽と遠心薄膜蒸発重合槽と横型攪拌重合槽を組合わせた装置）。

【符号の説明】

- 1, 2, 6, 10, 14. 配管
3, 3'. 触媒導入口
4. 攪拌槽
5, 9, 13. ポンプ
7, 11. ベント用導管
8. 前重合槽
12. 横型攪拌重合槽

15, 16, 17. フィルター

18. 製品取り出し口

$m \geq 1, n \geq 1$

31. 攪拌槽

32, 33, 34, 37, 40, 43, 46. 配管

35, 38. 前重合槽

36, 36'. 触媒導入口

39, 42, 45. ベント用導管

41. 遠心薄膜蒸発重合槽

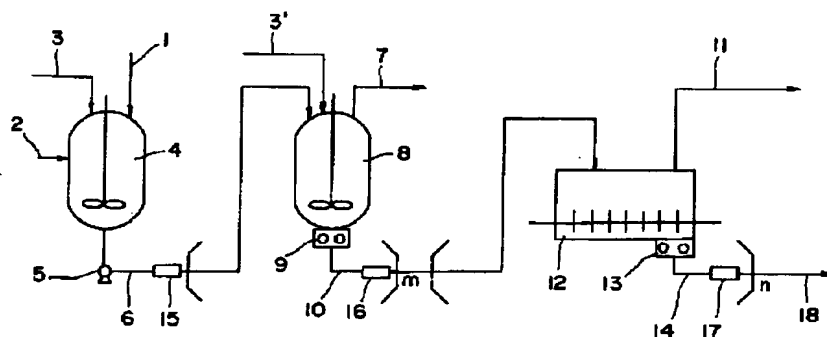
10 44. 横型攪拌重合槽

47, 48, 49, 50, 51. フィルター

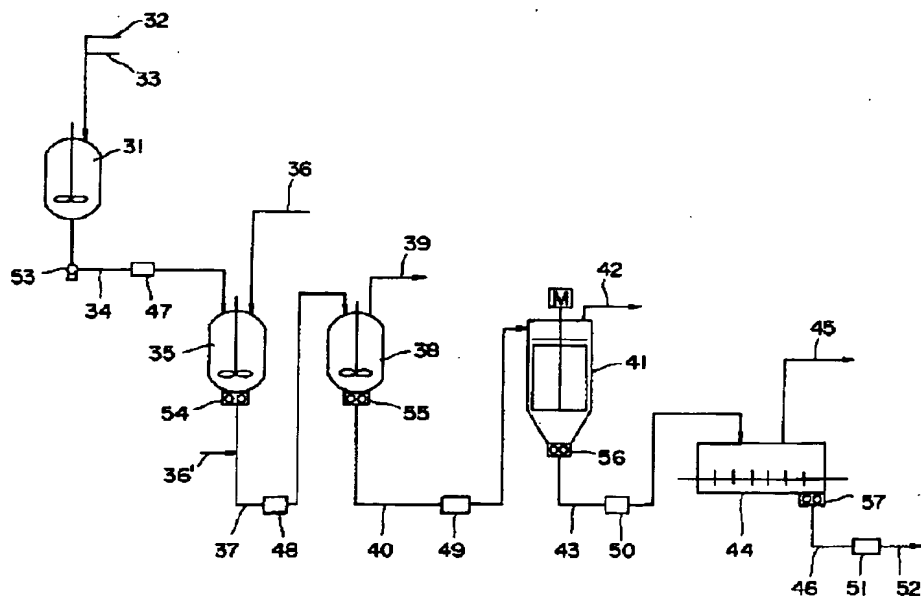
52. 製品取り出し口

53, 54, 55, 56, 57. ポンプ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 三浦 公義

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号
日本ジーイープラスチックス株式会社内

(72)発明者 下田 智明

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号
日本ジーイープラスチックス株式会社内